

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **2002-301376**(43)Date of publication of application : **15.10.2002**

(51)Int.Cl.

B01J 31/04
B01J 31/40
B01J 38/00
C07D209/48
// C07B 61/00
C07C 51/265
C07C 63/24
C07C 63/26
C07D213/803

(21)Application number : **2001-106387**(71)Applicant : **DAICEL CHEM IND LTD**(22)Date of filing : **04.04.2001**(72)Inventor : **WATANABE HITOSHI****(54) METHOD FOR SEPARATING METALLIC CATALYST****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method capable of separating an imido compound and a metallic catalyst from a mixture containing these.

SOLUTION: A matrix is brought into contact with oxygen in the presence of a catalyst system consisting of an imido compound (e.g. N-acetoxypthalimide or N-hydroxypthalimide) and a metallic catalyst (e.g. a water-soluble cocatalyst, a reaction product (e.g. an aromatic carboxylic acid) is deposited by utilizing a solvent and the imido compound and the metallic catalyst are distributed to the solvent phase. This solvent phase is concentrated, the imido compound is crystallized with an aqueous solvent and the metallic catalyst is separated.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-301376
(P2002-301376A)

(43) 公開日 平成14年10月15日 (2002. 10. 15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
B 0 1 J 31/04		B 0 1 J 31/04	Z 4 C 0 5 5
31/40		31/40	Z 4 C 2 0 4
38/00	3 0 1	38/00	3 0 1 J 4 G 0 6 9
			3 0 1 P 4 H 0 0 6
C 0 7 D 209/48		C 0 7 B 61/00	3 0 0 4 H 0 3 9
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-106387(P2001-106387)

(22) 出願日 平成13年4月4日(2001. 4. 4)

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(72) 発明者 渡邊 仁志

兵庫県姫路市余部区上余部500

(74) 代理人 100090686

弁理士 飯田 充生

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属触媒の分離方法

(57) 【要約】

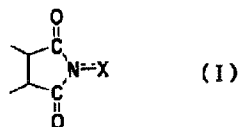
【課題】 イミド化合物と金属触媒とを含む混合物から、イミド化合物と金属触媒とを分離できる方法を提供する。

【解決手段】 イミド化合物 (N-アセトキシフタルイミド、N-ヒドロキシフタルイミドなど) と金属触媒 (水溶性助触媒など) とで構成された触媒系の存在下、基質と酸素とを接触させ、溶媒を利用して、反応生成物 (芳香族カルボン酸など) を析出させて、前記イミド化合物と金属触媒とを溶媒相に分配させる。この溶媒相を濃縮し、水性溶媒によりイミド化合物を晶析させて、金属触媒を分離する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(1)

【化1】



(式中、Xは酸素原子、ヒドロキシル基又はアシルオキシ基を示す)で表されるイミド単位を有するイミド化合物と金属触媒とを含む混合物から、晶析溶媒を用いて、前記イミド化合物と前記金属触媒とを分離する方法。

【請求項2】 混合物を水性溶媒で処理して、イミド化合物を含む晶析成分と、金属触媒を含む水性溶媒相とを分離する請求項1記載の分離方法。

【請求項3】 水性溶媒が、水である請求項2記載の分離方法。

【請求項4】 イミド化合物が、芳香族イミド化合物であり、金属触媒が、遷移金属化合物および周期表13族元素を含む化合物から選択された少なくとも1種の化合物であり、かつ水性溶媒に可溶である請求項1記載の分離方法。

【請求項5】 イミド化合物と金属触媒とで構成された触媒系の存在下、基質と酸素との接触により生成した反応混合物から、前記イミド化合物と金属触媒とを分離する方法であって、溶媒を利用して、前記イミド化合物及び金属触媒を溶媒相に分配させることにより、反応生成物を分離し、前記溶媒相から晶析溶媒により金属触媒を分離する請求項1記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特定のイミド化合物で構成されたイミド化合物と金属触媒とで構成された混合物から、金属触媒を効率よく分離するのに有用な方法に関する。

【0002】

【従来の技術】N-ヒドロキシフタルイミドなどのイミド化合物を利用すると、酸素との接触により基質を効率よく酸化できる。例えば、特開平8-38909号公報、特開平9-327626号公報および特開平9-278675号公報には、酸化触媒として、N-ヒドロキシフタルイミドなどのイミド化合物を用い、基質(炭化水素類、例えば、シクロヘキサン、キシレンなどのメチル基含有芳香族炭化水素、ジエン類など)を、分子状酸素と接触させて酸化する方法が開示されている。

【0003】さらに、前記イミド化合物は、ニトロ化反応などの種々の反応においても触媒として有用である。例えば、特開平11-239730号公報には、前記イミド化合物の存在下、基質と窒素酸化物とを反応させて、対応するニトロ化合物を得る方法、基質と一酸化炭

素及び酸素とを反応させて、対応するカルボン酸を生成させる方法が開示されている。WO99/41219には、前記イミド化合物の存在下、基質を酸素及び1,2-ジカルボニル化合物(ピアセチルなど)と反応させると、アシル化反応が進行することが開示されている。日本化学会1999年春季年会予稿集では、N-ヒドロキシフタルイミドを触媒とし、 α 、 β -不飽和エステルとアルコールと酸素とを反応させると、ラジカルカップリング反応が進行し、 α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトンが生成すること、炭化水素類を酸素及び二酸化硫黄と反応させると、対応するスルホン酸が生成することが報告されている。

【0004】また、酸化反応生成物と酸化触媒とを分離する方法も提案されている。例えば、特開平10-114702号公報には、前記酸化触媒(イミド化合物)の存在下で基質(シクロヘキサンなど)を酸化させて、反応混合物から、水性溶媒及び非水溶性溶媒を用いて、目的生成物(アジピン酸など)と前記酸化触媒とを分離する方法が開示されている。この方法は、水溶性の反応生成物と非水溶性の酸化触媒との分離に有用である。しかし、非水溶性の反応生成物と非水溶性の酸化触媒との分離、非水溶性の反応生成物と水溶性の酸化触媒との分離が困難である。さらに、前記方法では、酸化反応生成物の種類によっては、水相からの水溶性生成物を分離することも困難な場合がある。特に、反応を促進するため金属触媒の共存下で反応させると、反応生成物の分離に加えて、酸化触媒と金属触媒とを効率よく分離することが困難である。そのため、金属触媒を分離回収し、再利用することも困難である。

30 【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、イミド化合物と金属触媒とを効率よく分離できる方法を提供することにある。

【0006】本発明の他の目的は、反応混合物から簡単な操作でイミド化合物と金属触媒を効率よく分離回収できる分離方法を提供することにある。

【0007】

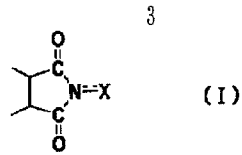
【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を達成するため鋭意検討の結果、イミド化合物と金属触媒とを含む混合物(例えば、前記イミド化合物と金属触媒との共存下、基質と酸素とを接触させて得られた反応混合物)から、晶析溶媒を用いることにより、前記イミド化合物と金属触媒とを効率よく分離できることを見だし、本発明を完成した。

【0008】すなわち、本発明の方法では、下記式

(1)で表されるイミド単位を有するイミド化合物と金属触媒とを含む混合物から、晶析溶媒を用いて、前記イミド化合物と前記金属触媒とを分離する。

【0009】

【化2】



【0010】(式中、Xは酸素原子、ヒドロキシル基又はアシルオキシ基を示す)

また、混合物を水性溶媒(例えば、水)で処理して、イミド化合物を含む晶析成分と、金属触媒を含む水性溶媒相とに分離してもよい。イミド化合物は、芳香族イミド化合物であってもよく、金属触媒は、遷移金属化合物および周期表13族元素を含む化合物から選択された少なくとも1種の化合物であり、かつ水性溶媒に可溶であってもよい。イミド化合物と金属触媒とで構成された触媒系の存在下、基質と酸素との接触により生成した反応混合物から、溶媒を利用して、前記イミド化合物及び金属触媒を溶媒相に分配させることにより、反応生成物を分離し、前記溶媒相から晶析溶媒により金属触媒を分離してもよい。

【0011】なお、本明細書において、「イミド化合物」「金属触媒」とは、活性なイミド化合物や金属触媒に限らず、活性が低下した生成物、変質又は分解生成物をも包含する意味に用いる。また、「晶析」には、比較的少量の溶媒を用いて目的化合物を洗浄又は結晶化処理するリンス又はリパルプ処理をも含むものとする。

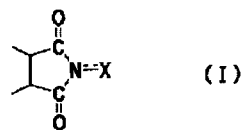
【0012】

【発明の実施の形態】本発明の方法は、イミド化合物と金属触媒とを含む混合物から、晶析溶媒を用いて、前記イミド化合物と前記金属触媒とを分離する工程で構成されている。また、前記混合物は、イミド化合物と金属触媒との共存下、基質を反応させて得られる反応混合物であってもよい。

【0013】[イミド化合物] イミド化合物は、下記式(I)で表されるイミド単位を有している。

【0014】

【化3】



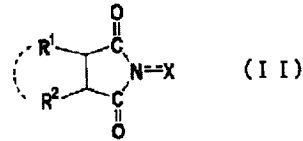
【0015】(式中、Xは酸素原子、ヒドロキシル基又はアシルオキシ基を示す)

アシルオキシ基としては、例えば、ホルミルオキシ、アセチルオキシ(アセトキシ)、プロピオニルオキシ、ブチリルオキシなどの炭素数1~6程度のアシルオキシ基(好ましくはC₁₋₄アシルオキシ基、特にアセチルオキシ基)が含まれる。

【0016】イミド化合物の具体例としては、例えば、下記式(II)で表される化合物が例示できる。

【0017】

【化4】



【0018】(式中、R¹及びR²は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基を示し、R¹及びR²は、互いに結合して二重結合、あるいは芳香族性又は非芳香族性環を形成してもよく、R¹及びR²により形成される芳香族性又は非芳香族性環は、前記式(I)で示されるイミド単位を少なくとも1つ有していてもよい。Xは前記に同じ)

前記式(II)の化合物において、置換基R¹及びR²のうちハロゲン原子には、ヨウ素、臭素、塩素及びフッ素が含まれる。アルキル基には、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、デシル基などの炭素数1~10程度の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基(好ましくはC₁₋₆アルキル基、特にC₁₋₄アルキル基)が含まれる。

【0019】アリール基には、フェニル基、ナフチル基などが含まれ、シクロアルキル基には、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル基などのC₃₋₁₀のシクロアルキル基が含まれる。アルコキシ基には、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、tert-ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ基などの炭素数1~10程度のアルコキシ基、好ましくはC₁₋₆アルコキシ基、特にC₁₋₄アルコキシ基が含まれる。

【0020】アルコキシカルボニル基には、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル、イソブトキシカルボニル、tert-ブトキシカルボニル、ペンチルオキシカルボニル、ヘキシルオキシカルボニル基などのアルコキシ部分の炭素数が1~10程度のアルコキシカルボニル基(好ましくはC₁₋₆アルコキシカルボニル基、さらに好ましくはC₁₋₄アルコキシカルボニル基)が含まれる。

【0021】アシル基としては、例えば、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バレリル、イソバレリル、ピバロイル基などの炭素数1~6程度のアシル基が例示できる。

【0022】前記置換基R¹及びR²は、同一又は異なってもよい。また、前記式(II)において、R¹及びR²は互いに結合して、二重結合、あるいは芳香族性又は非芳香族性の環を形成してもよい。好ましい芳香族性又は

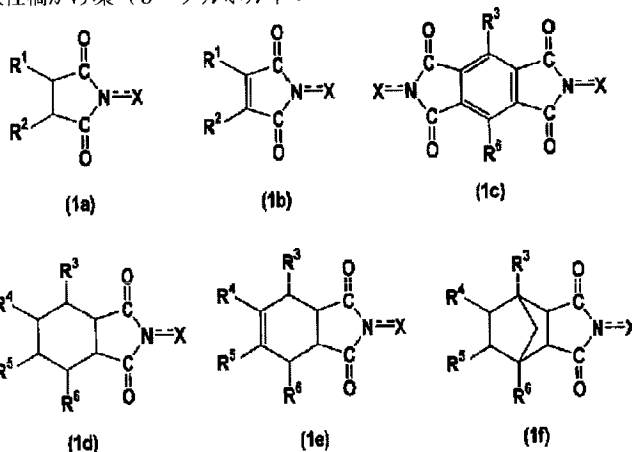
非芳香族性環は5～12員環、特に6～10員環程度であり、複素環又は縮合複素環であってもよいが、炭化水素環である場合が多い。芳香族性又は非芳香族性環は、前記式(Ⅰ)で表されるイミド単位を少なくとも1つ(通常、1又は2)有していてもよい。このような環には、例えば、非芳香族性脂環族環(シクロヘキサン環などの置換基を有していてもよいシクロアルカン環、シクロヘキセン環などの置換基を有していてもよいシクロアルケン環など)、非芳香族性橋かけ環(5-ノルボルネ*

*ン環などの置換基を有していてもよい橋かけ式炭化水素環など)、ベンゼン環、ナフタレン環などの置換基を有していてもよい芳香族環が含まれる。前記環は、芳香族環で構成される場合が多い。

【0023】好ましいイミド化合物には、下記式で表される化合物が含まれる。

【0024】

【化5】



【0025】(式中、 $R^3 \sim R^6$ は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ハロゲン原子を示す。 R^1 、 R^2 及びXは前記に同じ)

置換基 $R^3 \sim R^6$ において、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、ハロゲン原子としては、前記と同様の基又は原子が例示できる。置換基 $R^3 \sim R^6$ は、通常、水素原子、炭素数1～4程度の低級アルキル基、カルボキシル基、ニトロ基、ハロゲン原子である場合が多い。

【0026】イミド化合物は、単独で又は二種以上組み合わせ使用できる。

【0027】なお、前記式(Ⅰ)で表されるイミド化合物に対応する酸無水物には、例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸などの飽和又は不飽和脂肪族ジカルボン酸無水物、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸(1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物)、1, 2, 3, 4-シクロヘキサンテトラカルボン酸1, 2-無水物などの飽和又は不飽和芳香族性環状多価カルボン酸無水物(脂環族多価カルボン酸無水物)、無水ヘット酸、無水ハイミック酸などの橋かけ環式多価カルボン酸無水物(脂環族多価カルボン酸無水物)、無水フタル酸、テトラブロモ無水フタル酸、テトラクロロ無水フタル酸、無水ニトロフタル酸、無水トリメリット酸、メチルシクロヘキセントリカルボン酸無水物、無水ピロメリット酸、無水メリット酸、1, 8; 4,

5-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物などの芳香族多価カルボン酸無水物が含まれる。

【0028】好ましいイミド化合物としては、例えば、N-ヒドロキシコハク酸イミド、N-ヒドロキシマレイン酸イミド、N-ヒドロキシヘキサヒドロフタル酸イミド、N, N'-ジヒドロキシシクロヘキサンテトラカルボン酸イミド、N-ヒドロキシフタル酸イミド、N-ヒドロキシテトラブロモフタル酸イミド、N-ヒドロキシテトラクロロフタル酸イミド、N-アセトキシフタル酸イミド、N-ヒドロキシヘット酸イミド、N-ヒドロキシハイミック酸イミド、N-ヒドロキシトリメリット酸イミド、N, N'-ジヒドロキシピロメリット酸イミド、N, N'-ジヒドロキシナフタレンテトラカルボン酸イミドなどが挙げられる。特に好ましい化合物には、脂環族多価カルボン酸無水物、なかでも芳香族多価カルボン酸無水物から誘導されるN-ヒドロキシイミド化合物、例えば、N-ヒドロキシフタル酸イミド、N-アセトキシフタル酸イミドなどが含まれる。

【0029】前記イミド化合物は、慣用のイミド化反応、例えば、対応する酸無水物とヒドロキシルアミン $NH_2 \cdot OH$ とを反応させて酸無水物基を開環した後、閉環してイミド化することにより調製できる。

【0030】なお、このようなイミド化合物は、種々の反応(例えば、酸化反応、カルボキシル化反応、ニトロ化反応、スルホン化反応、アシル化反応、ラジカルカップリング反応など)の触媒として利用できる。特に、前記イミド化合物の存在下、基質と酸素とを接触させるだ

けで、カルボン酸類（脂肪族ジカルボン酸、芳香族カルボン酸、複素環式カルボン酸など）、ケトン類、ラクトン類などを高い選択率及び収率で得ることができる。

【0031】前記式(1)のイミド化合物の使用量は、広い範囲で選択でき、例えば、基質1モルに対して 1×10^{-6} モル（ 1×10^{-4} モル%）～1モル（100モル%）、好ましくは 1×10^{-5} モル（ 1×10^{-3} モル%）～0.5モル（50モル%）、さらに好ましくは 1×10^{-4} モル（ 1×10^{-2} モル%）～0.4モル（40モル%）程度であり、 1×10^{-4} モル（ 1×10^{-2} モル%）～0.35モル（35モル%）程度である場合が多い。

【0032】〔助触媒〕前記イミド化合物は金属触媒（金属助触媒又は単に助触媒という場合がある）と併用される。助触媒としては、金属化合物、例えば、遷移金属化合物や、ホウ素化合物などのように周期表13族元素（ホウ素B、アルミニウムAlなど）を含む化合物が含まれる。助触媒は、一種で又は二種以上組合わせて使用できる。

【0033】前記遷移金属の元素としては、例えば、周期表3族元素（例えば、スカンジウムSc、イットリウムYの外、ランタンLa、セリウムCe、サマリウムSmなどのランタノイド元素、アクチニウムAcなどのアクチノイド元素）、周期表4族元素（チタンTi、ジルコニウムZr、ハフニウムHfなど）、5族元素（バナジウムV、ニオブNb、タンタルTaなど）、6族元素（クロムCr、モリブデンMo、タングステンWなど）、7族元素（マンガンMnなど）、8族元素（鉄Fe、ルテニウムRu、オスミウムOsなど）、9族元素（コバルトCo、ロジウムRh、イリジウムIrなど）、10族元素（ニッケルNi、パラジウムPd、白金Ptなど）、11族元素（銅Cu、銀Ag、金Auなど）などが挙げられる。

【0034】特に、前記式(1)で表されるイミド化合物と組合せたとき、Ceなどのランタノイド元素、Tiなどの4族元素、Vなどの5族元素、Mo、Wなどの6族元素、Mnなどの7族元素、Fe、Ruなどの8族元素、Co、Rhなどの9族元素、Niなどの10族元素、Cuなどの11族元素を含む化合物は、高い酸化活性を示す。

【0035】助触媒は、前記元素を含み、かつ触媒能を有する限り特に制限されず、水酸化物などであってもよいが、通常、前記元素を含む金属酸化物、有機酸塩、無機酸塩、ハロゲン化物、前記金属元素を含む配位化合物（錯体）やヘテロポリ酸又はその塩などである場合が多い。また、ホウ素化合物としては、例えば、水素化ホウ素（例えば、ボラン、ジボラン、テトラボラン、ペンタボラン、デカボランなど）、ホウ酸（オルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸など）、ホウ酸塩（例えば、ホウ酸ニッケル、ホウ酸マグネシウム、ホウ酸マンガンなど）、 B_2O_3 などのホウ素酸化物、ボラジン、ボラゼ

ン、ボラジン、ホウ素アミド、ホウ素イミドなどの窒素化合物、 BF_3 、 BCl_3 、テトラフルオロホウ酸塩などのハロゲン化物、ホウ酸エステル（例えば、ホウ酸メチル、ホウ酸フェニルなど）などが挙げられる。

【0036】有機酸塩としては、例えば、酢酸塩、プロピオン酸塩、ナフテン酸塩、オクチル酸塩、ステアリン酸塩などの C_{1-30} カルボン酸塩（ C_{2-24} カルボン酸塩など）が例示され、無機酸塩としては、例えば、硝酸塩、硫酸塩又はリン酸塩などが挙げられる。また、ハロゲン化物としては、例えば、塩化物や臭化物などが例示できる。

【0037】錯体を形成する配位子としては、OH（ヒドロキソ）、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ基などのアルコキシ基、アセチル、プロピオニルなどのアシル基、メトキシカルボニル（アセタト）、エトキシカルボニルなどのアルコキシカルボニル基、アセチルアセトナト、シクロペンタジエニル基、塩素、臭素などハロゲン原子、CO、CN、酸素原子、 H_2O （アコ）、ホスフィン（例えば、トリフェニルホスフィンなどのトリアリアルホスフィン）などのリン化合物、 NH_3 （アンミン）、NO、 NO_2 （ニトロ）、 NO_3 （ニトラト）、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ピリジン、フェナントロリンなどの窒素含有化合物などが挙げられる。錯体又は錯塩において、同種又は異種の配位子は一種又は二種以上配位していてもよい。

【0038】好ましい錯体には、前記遷移金属元素を含む錯体が含まれる。前記遷移金属元素と配位子とは適当に組合せて錯体を構成することができ、例えば、セリウムアセチルアセトナト、コバルトアセチルアセトナト、ルテニウムアセチルアセトナト、銅アセチルアセトナトなどであってもよい。

【0039】ヘテロポリ酸を形成するポリ酸は、例えば、周期表5族又は6族元素、例えば、V（バナジン酸）、Mo（モリブデン酸）及びW（タングステン酸）の少なくとも一種である場合が多く、中心原子は特に制限されない。ヘテロポリ酸の具体例としては、例えば、コバルトモリブデン酸塩、コバルトタングステン酸塩、モリブデンタングステン酸塩、バナジウムモリブデン酸塩、バナドモリブドリン酸塩などが挙げられる。

【0040】助触媒として、周期表7族元素及び/又は9族元素で構成された助触媒（例えば、7族元素を含む化合物と9族元素を含む化合物との組み合わせ（特に、マンガン化合物とコバルト化合物との組み合わせ））を使用すれば、脂肪族ジカルボン酸（特にアジピン酸）又は芳香族カルボン酸（テレフタル酸など）を効率よく生成できる。

【0041】前記金属触媒は、晶析溶媒（特に、水、含水溶媒などの水性溶媒など）に可溶であるのが好ましい。このような金属触媒としては、例えば、有機酸塩（酢酸塩など）、無機酸塩（硫酸塩など）、ハロゲン化

物（塩化物など）、錯体、ヘテロポリ酸などが例示できる。

【0042】前記イミド化合物（I）と助触媒とで構成される触媒系は、均一系であってもよく、不均一系であってもよい。また、触媒系は、担体に触媒成分を担持した固体触媒であってもよい。担体としては、活性炭、ゼオライト、シリカ、シリカ-アルミナ、ベントナイトなどの多孔質担体を用いる場合が多い。固体触媒における触媒成分の担持量は、担体100重量部に対して、前記式（I）のイミド化合物0.1～50重量部程度である。また、助触媒の担持量は、担体100重量部に対して、0.1～30重量部程度である。

【0043】助触媒の使用量は、例えば、基質1モルに対して 1×10^{-6} モル～0.7モル、好ましくは 1×10^{-5} モル～0.3モル、さらに好ましくは 1×10^{-5} モル～0.1モル（10モル%）程度であり、 1×10^{-6} モル～ 1×10^{-3} モル、特に 1×10^{-4} モル～ 1×10^{-5} モル程度であってもよい。ヘテロポリ酸又はその塩を助触媒として使用する場合、基質100重量部に対して0.1～25重量部、好ましくは0.5～10重量部、さらに好ましくは1～5重量部程度である。

【0044】助触媒は、液相反応系において、重量基準で、通常、1～10000ppm、好ましくは5～5000ppm、さらに好ましくは10～300ppm程度の濃度で使用する。

【0045】なお、イミド化合物と助触媒との割合は、例えば、イミド化合物/助触媒＝95/5～5/95（モル比）、好ましくは90/10～20/80（モル比）、さらに好ましくは85/15～50/50（モル比）程度である。

【0046】〔基質〕基質の種類は特に制限されず、晶析温度で水溶性の化合物を生成させる基質であってもよく、非水溶性化合物を生成させる基質であってもよい。好ましい基質は、非水溶性の化合物（例えば、常温（15～25℃程度）で固体の化合物）を生成させる。

【0047】基質としては、特開平9-327626号公報に開示されている種々の基質、例えば、炭化水素類、アルコール類、アルデヒド類、ケトン類、アミン類、複素環化合物、チオール類、スルフィド類、アミド類などが挙げられる。好ましい基質としては、炭化水素類（シクロアルカン類、多環式シクロアルカン類など）、メチル基含有芳香族性化合物などが含まれる。

【0048】シクロアルカン類としては、例えば、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、クロロシクロヘキサン、メトキシシクロヘキサン、シクロオクタン、シクロノナン、シクロドデカン、シクロペンタデカン、シクロオクタデカンなどの C_{4-18} シクロアルカン（好ましくは C_{4-16} シクロアルカン、さらに好ましくは

C_{4-18} シクロアルカン）などが挙げられる。これらのシクロアルカン類は、一種で又は二種以上組合わせて使用してもよい。

【0049】好ましいシクロアルカン類には、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタンなどの C_{4-18} シクロアルカン（好ましくは C_{4-8} シクロアルカン）が挙げられる。

【0050】多環式シクロアルカン類には、橋頭位に第3級炭素原子を有する化合物（ボルナン、ノルボルナン、ノルボルネンなどの2環式炭化水素類、トリシクロ[4.3.1.1^{2,5}]ウンデカン、ホモブレダン、アダマンタンなどの3環式炭化水素類、4環式炭化水素類、テルペン類など）、縮合多環式芳香族炭化水素類の水素添加物（例えば、デカリン、パーヒドロアントラセン、パーヒドロフェナントレンなど）などが例示できる。

【0051】メチル基含有芳香族性化合物としては、少なくとも一つ（例えば、1～10、好ましくは1～8個程度）のメチル基が芳香族性環に置換した化合物であればよく、芳香族性環は、芳香族性炭化水素環、芳香族性複素環のいずれであってもよい。メチル基含有芳香族炭化水素類には、芳香族炭化水素環（ジフェニルメタン、トリフェニルメタン、ジベンジル、スチルベンなどのジ又はトリアリール- C_{1-3} アルカンを含む）にメチル基が置換した種々の化合物、例えば、トルエン、（o-, m-, p-）キシレン、トリメチルベンゼン（1, 2, 3-トリメチルベンゼン、1, 3, 5-トリメチルベンゼンなど）、テトラメチルベンゼン（1, 2, 3, 4-テトラメチルベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラメチルベンゼンなど）、ヘキサメチルベンゼン、4-tert-ブチル-1-メチルベンゼン、2-メトキシ-1-メチルベンゼン、1-メチルナフタレン、2-メチルナフタレン、1, 5-ジメチルナフタレン、2, 5-ジメチルナフタレンなどの1～6個程度のメチル基が置換した芳香族炭化水素類などが挙げられる。好ましいメチル基含有芳香族性炭化水素類には、メチル基の置換数が、分子中1～4個（特に1～2個）程度の C_{6-10} 芳香族炭化水素類（例えば、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン）などが含まれる。

【0052】メチル基含有複素環化合物としては、複素環にメチル基が置換した化合物、例えば、2-メチルフラン、3-メチルフラン、2-メチルピラン、3-メチルピラン、3, 4-ジメチルピラン、メチルクロマン、ピコリン類（2-, 3-又は4-メチルピリジン）、ルチジン類（2, 3-ジメチルピリジン、2, 4-ジメチルピリジン、2, 5-ジメチルピリジン、3, 5-ジメチルピリジン）、コリジン類（2, 3, 4-トリメチルピリジン、2, 3, 5-トリメチルピリジン、2, 4, 6-トリメチルピリジンなど）、メチルインドール類（4-メチルインドール、5-メチルインドール、7-

10

20

30

40

50

メチルインドールなど)などが例示できる。

【0053】なお、基質としては、種々の置換基を有する基質、例えば、炭素数2以上のアルキル基(例えば、エチル、プロピル、ブチル、*t*-ブチル、ヘキシル、オクチル基などのC₂₋₁₀アルキル基)、ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素原子など)、カルボニル基を有する基質(シクロヘキサノン、アダマンタノンなどのケトン類)、ヒドロキシル基を有する基質(シクロヘキサノール、アダマンタノールなどのアルコール類)、カルボキシ基を有する基質(カルボキシトルエンなどのカルボン酸類)又はその誘導体(エステルなど)、これらの混合物(KAオイル)やエステル類(シクロヘキシルアセテート、アセチルオキシトルエンなど)なども使用できる。

【0054】前記イミド化合物は、種々の反応(酸化反応、カルボキシ化反応、ニトロ化反応、スルホン化反応、アシル化反応、ラジカルカップリング反応など)において、触媒作用を有する。

【0055】(酸化反応)反応は、酸素雰囲気下で行われる。酸素源としては、特に制限されず、純粋な酸素を用いてもよく、窒素、ヘリウム、アルゴン、二酸化炭素などの不活性ガスで希釈した酸素を使用してもよい。操作性及び安全性のみならず経済性などの点から、空気を使用するのが好ましい。酸素の使用量は、基質の種類に応じて選択でき、通常、基質1モルに対して、0.5モル以上(例えば、1モル以上)、好ましくは1~100モル、さらに好ましくは2~50モル程度であり、通常、過剰モルの酸素を含有する酸素雰囲気下で反応が行われる。

【0056】反応は、予め十分な分子状酸素を反応装置内に供給した後、密閉系で行ってもよく、連続的に分子状酸素を流通させて行ってもよい。連続的に流通させる場合、酸素の流通速度は、前記使用量に対応した速度で供給できる。

【0057】なお、前記酸化反応において、アルデヒド類(特に、アセトアルデヒドなどのC₄₋₆アルデヒド類)、ケトン類及び/又はアルコール類などの共存下で反応させると、前記酸化反応を促進し、高効率で脂肪族ジカルボン酸又は芳香族カルボン酸を製造できる。また、ラジカル発生剤やラジカル促進剤などを併用すれば、反応が促進される場合もある。

【0058】また、前記基質(例えば、炭化水素類)を前記イミド化合物の存在下、(i)酸素及び一酸化炭素、(ii)窒素酸化物(NO、NO₂、N₂O₃など)、(iii)硫黄酸化物(SO₂など)、(iv)1,2-ジカルボニル化合物、又は(v)ラジカル的な炭素-炭素結合形成反応の可能な化合物と反応させることにより、それぞれ、前記基質に対応する(i)カルボン酸、(ii)ニトロ化合物、(iii)有機硫黄酸(スルホン酸など)、(iv)アシル化反応生成物(アルデヒド、ケトン)又は(v)炭素-炭素結合形

成反応生成物もしくはその誘導体(例えば、酸化体、ラクトン等の環化体など)が生成する。

【0059】(反応溶媒)酸化反応は、反応に不活性な溶媒の非存在下で行ってもよいが、通常、溶媒の存在下で行うことができる。溶媒としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸などの有機カルボン酸類;ヘキサン、オクタン、ベンゼンなどの炭化水素類;クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、四塩化炭素、ジクロロベンゼン、トリフルオロメチルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素類;メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、オクタノール、2-エチルヘキサノールなどのアルコール類;アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類;酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類;ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類;ニトロベンゼン、ニトロメタン、ニトロエタンなどのニトロ化合物;アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類;ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミドなどのアミド類;水;およびこれらの混合溶媒などが挙げられる。

【0060】溶媒としては、通常、カルボン酸類(酢酸など)、炭化水素類、アルコール類(メタノール、2-エチルヘキサノールなど)、ケトン類、エステル類、エーテル類、ニトロ化合物、ニトリル類、アミド類、含水溶媒(酢酸水溶液などの有機カルボン酸水溶液など)などが使用され、基質を溶媒として用いる場合も多い。なお、含水溶媒としては、高濃度(例えば、40~99重量%、好ましくは60~95重量%、特に80~95重量%程度)の有機溶媒を含む水溶液を用いてもよい。

【0061】反応温度は、例えば、0~300℃、好ましくは15~250℃、さらに好ましくは30~200℃程度であり、通常、50~190℃(特に70~190℃)程度で反応する場合が多い。

【0062】また、反応は、常圧または加圧下で行うことができ、加圧下で反応させる場合には、通常、1~100atm(例えば、1.5~80atm)、好ましくは2~70atm、さらに好ましくは3~50atm程度である場合が多い。反応時間(流通式反応においては滞留時間)は、反応温度及び圧力に応じて、例えば、1分~48時間、好ましくは2分~24時間、さらに好ましくは5分~8時間程度の範囲から適当に選択できる。

【0063】なお、反応系の水分量を、反応系全体に対して、30重量%以下(例えば、0~30重量%)、好ましくは3~20重量%(例えば、3~18重量%)、さらに好ましくは4~15重量%(例えば、4~10重量%)程度の範囲に調整すると、前記酸化反応を促進できるとともに、副生物の生成を抑制でき、カルボン酸な

どの反応生成物を高収率で得ることができる。

【0064】前記反応操作は、連続式、回分式、又は半回分式で行ってもよい。また、反応は、水を除去しながら行う反応蒸留で行ってもよく、デカンターなどの水分離装置と組み合わせて水を除去する反応蒸留で行ってもよい。反応を二段階以上に分けて行ってもよい。反応装置としては、慣用の装置が使用でき、1又は複数の装置を使用してもよい。複数の装置を使用する場合、装置は直列及び／又は並列に接続してもよい。

【0065】このような反応により、種々の生成物、例えば、アルコール類又はその誘導体（エステルなど）、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸類などの酸化反応生成物を生成させることができる。また、酸化反応では、目的化合物よりも低級の有機カルボン酸又はその誘導体（エステルなど）が生成する場合がある。さらに、反応に伴って、前記イミド化合物及び／又は助触媒の活性が低下し、変質又は分解物が生成する場合もある。

【0066】本発明では、前記イミド化合物及び金属触媒を含む混合物（例えば、前記反応により得られた反応混合物）から、晶析溶媒を利用して、イミド化合物を晶析させることにより、イミド化合物と金属触媒とを分離する。

【0067】晶析溶媒としては、金属触媒の溶解特性に応じて、疎水性溶媒などの種々の晶析溶媒が使用できるが、水性溶媒により金属触媒を分離する場合が多い。水性溶媒としては、水、水と水溶性溶媒との混合溶媒が使用できる。水溶性溶媒としては、前記と同様に、例えば、カルボン酸類（酢酸などのC₁₋₃アルカンカルボン酸など）、アルコール類（メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのC₁₋₄アルキルアルコールなど）、ケトン類、ニトリル類、アミド類などが例示でき、これらの水溶性溶媒は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。なお、含水混合溶媒としては、例えば、5～95重量%、好ましくは25～90重量%、特に30～90重量%程度の水を含む混合溶液が使用できる。水性溶媒としては、通常、水が使用される。

【0068】（晶析操作）晶析溶媒を用いる晶析（溶媒晶析）操作は、適当な温度（例えば、-10℃～+150℃程度、好ましくは0～+100℃程度の範囲である）で行うことができる。溶媒晶析では、前記混合物に溶媒を添加することにより、イミド化合物を晶析させてもよく、混合物に溶媒を添加して、加熱し、冷却することによりイミド化合物を晶析させてもよい。イミド化合物と金属触媒を含む混合物を濃縮後、溶媒を添加してもよい。

【0069】金属成分を含む水性溶媒相（非晶析成分）はそのまま反応系にリサイクルしてもよく、水性溶媒相から金属触媒又は金属成分を回収し、必要により再生し、反応系にリサイクルしてもよい。例えば、回収した金属触媒や金属成分は、必要により、炭酸塩、酢酸塩に

再生したり、焼却灰化後、金属成分を回収して再生し、反応系にリサイクルしてもよい。金属触媒や金属成分の回収は、晶析、濾過（濾過洗浄など）、吸着（イオン交換樹脂などによる吸着と脱離）、脱溶媒又は濃縮、乾燥又はこれらを組合せた慣用の方法により行うことができる。このような操作により非晶析成分中に残存するイミド化合物をさらに分離できる。また、イミド化合物を含む晶析成分は、そのまま反応系にリサイクルしてもよく、必要により再生し、反応系にリサイクルしてもよい。

【0070】また、前記混合物が、イミド化合物及び金属触媒の共存下、基質を反応させることにより得られた反応混合物である場合、反応混合物から、予め反応生成物を含む成分と、イミド化合物及び金属触媒を含む成分とを分離した後、前記晶析溶媒により、イミド化合物と金属触媒とを分離してもよく、反応生成物を分離することなく、反応混合物から、前記晶析溶媒により、イミド化合物を含む晶析成分と、金属触媒を含む非晶析成分とを分離してもよい。なお、後者の場合、反応生成物は、その溶解特性に応じて、晶析成分又は非晶析成分に分配される。

【0071】特に、反応混合物から、溶媒を利用して、イミド化合物及び金属触媒を溶媒相に分配させることにより、目的反応生成物（目的化合物）を分離し、前記溶媒相から、イミド化合物と金属触媒とを分離するのが有利である。

【0072】なお、反応混合物中の固体成分や夾雑物を分離するため、反応混合物をろ過処理などの分離処理に供した後、分離処理してもよい。

【0073】前記反応生成物の分離に用いる溶媒としては、抽出、晶析などの種々の溶媒を利用する分離方法において、反応生成物と、イミド化合物と、金属触媒とを分離可能な溶媒であればよく、反応生成物を溶媒相に分配させ、イミド化合物及び／又は金属触媒を析出させる溶媒であってもよい。溶媒としては、通常、反応生成物を晶析させるとともに、前記イミド化合物及び金属触媒を溶媒相に分配又は抽出可能な溶媒が使用される。そのため、目的化合物は、溶媒により晶析可能な反応生成物であるのが好ましく、例えば、アルコール誘導体（エステル類など）、アルデヒド類であってもよいが、通常、アルコール類やケトン類、好ましくはカルボン酸類である。

【0074】本発明では、特に、非水溶性の化合物（例えば、常温（15～25℃程度）で固体の化合物）、例えば、カルボン酸類（芳香族性カルボン酸）、特に芳香族性カルボン酸類を、イミド化合物及び／又は金属触媒から分離するのが有用である。

【0075】なお、反応を溶媒の存在下で行う場合、目的化合物の晶析に先立って、反応混合物を濃縮してもよく、濃縮することなく、反応混合物を晶析工程に供して

もよい。また、反応溶媒として、反応生成物に対して貧溶媒で、前記イミド化合物及び金属触媒に対して良溶媒である溶媒を用いてもよい。また、前記溶媒は、反応温度において反応生成物、イミド化合物および金属触媒が可溶であってもよい。このような溶媒は晶析溶媒として利用でき、冷却により反応混合物から反応生成物を晶析させることができるとともに、溶媒相にイミド化合物及び金属触媒を分配させることができる。例えば、目的化合物が非水溶性カルボン酸（特に、炭素数 6 以上の脂肪族カルボン酸、芳香族性カルボン酸など）である場合、反応溶媒として低級カルボン酸（酢酸などの C_{1-4} アルカンカルボン酸、特に水溶性カルボン酸など）、アルコール類（メタノール、2-エチルヘキサノールなどの C_{1-10} アルコールなど）又は含水溶媒を用いることにより、反応混合物から前記非水溶性カルボン酸を効率よく晶析でき、イミド化合物（芳香族イミド化合物など）および金属触媒（カルボン酸塩など）を溶媒相に溶解させて分配できる。

【0076】目的化合物の晶析は、冷却による晶析や晶析溶媒を用いる晶析（溶媒晶析）などにより行うことができる。冷却晶析は、目的化合物と晶析溶媒とを含み、適当な温度（例えば、 $40 \sim 200^\circ\text{C}$ 程度）に加熱された反応混合液又は混合液を、 $-10^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ （特に室温）程度に冷却することにより行うことができる。溶媒晶析では、目的化合物を含む混合物に溶媒を添加することにより、目的化合物を晶析させてもよく、混合物に溶媒を添加して、前記と同様に加熱し、冷却することにより目的化合物を晶析させてもよい。目的化合物を含む混合物を濃縮後、溶媒を添加してもよい。

【0077】晶析又は分配溶媒としては、前記反応溶媒の項で例示の種々の溶媒、例えば、カルボン酸類（ギ酸、酢酸、プロピオン酸などの C_{1-4} アルカンカルボン酸、特に C_{1-3} アルカンカルボン酸など）、炭化水素類（ヘキサン、オクタンなどの脂肪族炭化水素類、シクロヘキサン、シクロペンタン、デカリンなどの脂環式炭化水素類、エチルベンゼン、トルエン、p-キシレンなどの芳香族炭化水素など）、アルコール類（メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、オクタノール、2-エチルヘキサノールなどの脂肪族アルコールなど）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどの脂肪族ケトン類など）、エステル類（酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどの酢酸エステルや乳酸エステルなど）、エーテル類（ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジ-n-ブチルエーテルなどの鎖状エーテル類、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル類）、 α -ピコリン、 β -ピコリン、 γ -ピコリンなどのアルキルピリジン、塩化メチレン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素類、ニトロ化合物（ニトロメタ

ン、ニトロエタンなどのニトロアルカン類など）、ニトリル類（アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなど）、アミド類（ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルアセトアミドなど）、ジメチルスルホキシド、二硫化炭素、四硫化炭素、石油エーテル、水、含水溶媒（酢酸水溶液、アルコール水溶液などの水溶性有機溶媒を含む水溶液）が含まれる。晶析溶媒としては、これらの溶媒を混合して用いてもよい。

10 【0078】晶析又は分配溶媒としては、通常、水性溶媒又は水溶性溶媒、例えば、カルボン酸類（酢酸などの C_{1-4} アルカンカルボン酸など）、アルコール類（メタノール、エタノール、イソプロパノールなどの C_{1-4} アルキルアルコールなど）、ケトン類、ニトリル類、アミド類、水から選択された少なくとも一種の溶媒、これらの混合溶媒（含水溶媒など）が使用される。なお、含水溶媒としては、例えば、 $5 \sim 95$ 重量%、好ましくは $5 \sim 75$ 重量%、特に $5 \sim 50$ 重量%程度の有機溶媒を含む水溶液を用いてもよい。通常、晶析溶媒としては、水、又は水と水溶性溶媒との混合溶媒が使用され

20 【0079】目的化合物を含む被処理物に対して晶析溶媒を添加して晶析させる場合、晶析溶媒の使用量は、目的化合物が晶析可能である限り特に制限されず、例えば、目的化合物を含む被処理物 100 重量部に対して 10～500 重量部程度であってもよい。

【0080】本発明の好ましい態様では、目的化合物としての脂肪族カルボン酸（炭素数 6 以上（例えば、 $6 \sim 16$ 、好ましくは $6 \sim 12$ ）の脂肪族カルボン酸）又は芳香族性カルボン酸（ベンゼンカルボン酸、複素環式カルボン酸など）と、イミド化合物としての芳香族イミド化合物と、金属触媒としての水性溶媒に可溶な化合物（特に水溶性金属触媒）との分離に適用され、反応生成物を分離するための晶析又は分配溶媒として、 C_{1-4} アルカンカルボン酸（特に酢酸などの C_{1-3} アルカンカルボン酸）、アルコール類（ C_{1-10} アルキルアルコール）、これらの混合溶媒又はこれらの含水溶媒が使用される。

【0081】目的化合物を含む晶析成分と、イミド化合物および金属触媒を含む溶媒相（非晶析成分）は、濾過、デカンテーション、遠心分離などの簡単な操作で分離できる。晶析成分は、必要であれば、洗浄、再結晶（晶析）、抽出などの操作により精製してもよい。なお、分離効率を高めるため、溶媒相を濃縮工程に供して濃縮（又は脱溶媒）し、晶析溶媒により、イミド化合物と金属触媒とを分離するのが有利である。さらに、抽出処理（抽剤の添加、振とう、分液などの処理）に伴って、晶析物が生成する場合がある。そのため、濃縮物を溶媒（水性溶媒など）で処理（例えば、添加、振とう又は抽出処理など）して晶析成分（イミド化合物を含む晶

析物)と溶媒相(水性溶媒相など)とに分離し、溶媒相から金属触媒を回収してもよい。また、濃縮物を水性抽剤により抽出して、イミド化合物を含有する有機相と、金属触媒を含む水相とに分離し、水相(水性溶媒相)から金属触媒を回収してもよい。

【0082】なお、副生物のうち、カルボン酸前駆体(基質に対応するアルコール類又はその誘導体、モノカルボン酸、ケトン類、アルデヒド類など)は、晶析工程で分離された晶析成分及び／又は非晶析成分から、分配(抽出など)、晶析、吸着、加水分解、ケン化、中和、蒸留(蒸発など)、濾過(濾過洗浄など)、乾燥又はこれらを組合せた操作により分離し、必要により反応系にリサイクルしてもよい。

【0083】

【発明の効果】本発明では、晶析溶媒を用いることにより、イミド化合物と金属触媒とを効率よく分離できる。また、反応混合物から簡単な操作でイミド化合物又は金属触媒を効率よく分離回収できる。

【0084】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0085】実施例1ーテレフタル酸とイミド化合物と金属触媒との分離ー

酸化触媒(Nーアセトキシフタルイミド(NAPI))、金属触媒(酢酸コバルト、酢酸マンガン)の存在下、パラキシレンを、酢酸溶媒中、温度150℃、圧力4MPaで50%酸素(バランス：窒素)空気を用いて酸化し、テレフタル酸を生成させた。反応混合液を、常圧で、温度80℃まで冷却晶析し、ろ過し、残存物を酢酸で洗浄してろ過し、テレフタル酸を分離した。ろ液と洗浄液とを合わせて脱酢酸し、濃縮した残渣中の成分を分析したところ、テレフタル酸2.7g、酢酸7.8g、Nーアセトキシフタルイミド(NAPI)0.2g、Nーヒドロキシフタルイミド(NHPI)0.2g、フタル酸(PA)1.2g、フタルイミド(PI)1.4g、無水フタル酸(APA)0.4g、パラキシレン0.3g、4ーカルボキシベンズアルデヒド(4-CBA)7.8g、パラトルイル酸(p-TA)22.3g、全コバルト0.4g、全マンガン1.0gであった。

【0086】濃縮物に水51gを添加して温度30℃、常圧で抽出させ、析出物を温度30℃及び圧力300mmHgでろ過し、残存物に水61gを添加して同条件で洗浄し、ろ過した。ろ液中への全コバルトの分配率は98.4%、全マンガンの分配率は98.4%、ろ過物中へのNAPI、NHPI、PA、PIの分配率は、それぞれ99.2%、99.1%、77%、85%であった。なお、分配率とは、濃縮物中の成分の含有量に対するろ液又はろ過残渣中の成分の含有量の割合(重量基

準)である。

【0087】実施例2ーテレフタル酸とイミド化合物と金属触媒との分離ー

酸化触媒(Nーヒドロキシフタルイミド(NHPI))、金属触媒(酢酸コバルト、酢酸マンガン)の存在下、パラキシレンを、酢酸溶媒中、温度150℃、圧力4MPaで50%酸素(バランス：窒素)を用いて酸化し、テレフタル酸を生成させた。反応混合液を、常圧で、温度80℃まで冷却晶析し、ろ過し、残存物を酢酸で洗浄してろ過し、テレフタル酸を分離した。ろ液と洗浄液とを合わせて脱酢酸し、濃縮した残渣中の成分を分析したところ、テレフタル酸2.7g、酢酸7.7g、Nーヒドロキシフタルイミド(NHPI)0.35g、フタル酸(PA)1.2g、フタルイミド(PI)1.4g、無水フタル酸(APA)0.35g、パラキシレン0.3g、4ーカルボチンベンズアルデヒド(4-CBA)7.8g、パラトルイル酸(p-TA)22.3g、全コバルト0.4g、全マンガン1.0gであった。

【0088】濃縮物に水51gを添加して温度25℃、常圧で抽出し、析出物を温度25℃及び圧力300mmHgでろ過し、残存物に水80gを添加して同条件で洗浄し、ろ過した。ろ液中への全コバルト95.2%、全マンガンの分配率は99.5%、ろ過物中へのNHPIの分配率は99.4%、PA70%、PI80%であった。

【0089】実施例3ーイソフタル酸とイミド化合物と金属触媒との分離ー

酸化触媒(Nーヒドロキシフタルイミド(NHPI))、金属触媒(酢酸コバルト、酢酸マンガン)の存在下、メタキシレンを、酢酸溶媒中、温度150℃、圧力4MPaで50%酸素(バランス：窒素)を用いて酸化し、イソフタル酸を生成させた。反応混合液を、常圧で温度80℃まで冷却晶析し、ろ過し、残存物を酢酸で洗浄してろ過し、イソフタル酸を分離した。ろ液と洗浄液とを合わせて脱酢酸し、濃縮した残渣中の成分を分析したところ、イソフタル酸2.7g、酢酸7.8g、Nーヒドロキシフタルイミド(NHPI)0.35g、フタル酸(PA)1.2g、フタルイミド(PI)1.4g、無水フタル酸(APA)0.35g、メタキシレン0.3g、3ーカルボキシベンズアルデヒド(3-CBA)7.8g、メタトルイル酸(m-TA)22.3g、全コバルト0.4g、全マンガン1.0gであった。

【0090】濃縮物に水51gを添加して温度25℃、常圧で抽出させ、析出物を温度25℃及び圧力300mmHgでろ過し、残存物に水80gを添加して同条件で洗浄し、ろ過した。ろ液中への全コバルト96.2%、全マンガンの分配率は99.2%、ろ過物中へのNHPIの分配率は98.9%、PA65%、PI75%であ

った。

【0091】実施例4-イソフタル酸とイミド化合物と金属触媒との分離-

酸化触媒(N-アセトキシフタルイミド(NAPI))、金属触媒(酢酸コバルト、酢酸マンガン)の存在下、メタキシレンを、酢酸溶媒中、温度150℃、圧力4MPaで50%酸素(バランス:窒素)を用いて酸化し、イソフタル酸を生成させた。反応混合液を、常圧で温度80℃まで冷却晶析し、ろ過し、残存物を酢酸で洗浄してろ過し、イソフタル酸を分離した。ろ液と洗浄液とを合わせて脱酢酸し、濃縮した残渣中の成分を分析したところ、イソフタル酸2.7g、酢酸7.8g、N-アセトキシフタルイミド(NAPI)0.2g、N-ヒドロキシフタルイミド(NHPI)0.2g、フタル酸(PA)1.2g、フタルイミド(PI)1.4g、無水フタル酸(APA)0.4g、メタキシレン0.3g、3-カルボキシベンズアルデヒド(3-CBA)7.8g、メタトルイル酸(m-TA)22.3g、全コバルト0.4g、全マンガン1.0gであった。

【0092】濃縮物に水51gを添加して温度30℃、常圧で抽出させ、析出物を、温度30℃及び圧力300mmHgでろ過し、残存物に水61gを添加して同条件で洗浄し、ろ過した。ろ液中への全コバルト98.2%、全マンガンの分配率は98.7%、ろ過物中へのNAPI99.2%、NHPIの分配率は98.9%、PA72%、PI79%であった。

【0093】実施例5-ニコチン酸とイミド化合物と金属触媒との分離-

酸化触媒(N-ヒドロキシフタルイミド(NHPI))、金属触媒(酢酸コバルト、酢酸マンガン)の存在下、β-ピコリンを、ニコチンアルデヒドを共酸化剤として用い、酢酸溶媒中、温度140℃、圧力2MPaで空気をを用いて酸化し、ニコチン酸を生成させた。反応混合液を、脱酢酸し、濃縮物に2-エチルヘキサノールを添加して常圧、温度25℃で冷却晶析し、ろ過し、残存物をメタノールで洗浄してろ過し、ニコチン酸を分離した。ろ液と洗浄液とを合わせて脱溶媒し、濃縮した残渣中の成分を分析したところ、ニコチン酸94g、2-エチルヘキサノール164g、N-ヒドロキシフタルイ

*ミド(NHPI)2.8g、フタル酸(PA)113g、フタルイミド(PI)67.4g、無水フタル酸(APA)26.2g、全コバルト11g、全マンガン11.4gであった。

【0094】濃縮物に水100gを添加して温度30℃、常圧で抽出し、析出物を、温度30℃及び圧力300mmHgでろ過し、残存物に水30gを添加して同条件で洗浄、ろ過し、温度30℃及び常圧で分液した。水相中への全コバルト95.5%、全マンガンの分配率は99.0%、有機相及び前記ろ過物中へのNHPIの分配率は99.4%、フタル酸(PA)98%、フタルイミド(PI)97%であった。

【0095】実施例6-ニコチン酸と金属触媒との分離-

酸化触媒(N-アセトキシフタルイミド(NAPI))、金属触媒(酢酸コバルト、酢酸マンガン)の存在下、β-ピコリンを、ニコチンアルデヒドを共酸化剤として用い、酢酸溶媒中、温度140℃、圧力2MPaで空気をを用いて酸化し、ニコチン酸を生成させた。反応混合液を、脱酢酸し、濃縮物に2-エチルヘキサノールを添加して常圧で、温度25℃まで冷却晶析し、ろ過し、残存物をメタノールで洗浄してろ過し、ニコチン酸を分離した。ろ液と洗浄液とを合わせて脱溶媒し、濃縮した残渣中の成分を分析したところ、ニコチン酸92g、2-エチルヘキサノール160g、N-アセトキシフタルイミド(NAPI)1.0g、N-ヒドロキシフタルイミド(NHPI)1.8g、フタル酸(PA)108g、フタルイミド(PI)67g、無水フタル酸(APA)24g、全コバルト11g、全マンガン11.4gであった。

【0096】濃縮物に水100gを添加して温度30℃、常圧で抽出し、析出物を、温度30℃及び圧力300mmHgでろ過し、残存物に水30gを添加して同条件で洗浄ろ過し、温度30℃及び常圧で分液した。水相中への全コバルトの分配率は98.4%、全マンガンの分配率は98.2%、有機相及び前記ろ過物中へのNAPIの分配率は99.4%、NHPIの分配率は99.2%、フタル酸(PA)98%、フタルイミド(PI)99%であった。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷
// C 07 B 61/00
C 07 C 51/265
63/24
63/26
C 07 D 213/803

識別記号
300

F I
C 07 C 51/265
63/24
63/26
C 07 D 213/803
209/48

テマコード(参考)

F
Z

F ターム (参考) 4C055 AA01 BA01 CA02 CA57 DA01
FA34 FA37 FA41
4C204 BB09 CB04 DB30 EB03 FB33
FB34 GB01
4G069 AA06 AA10 BA21A BA21B
BC15A BC16A BC29A BC30A
BC38A BC49A BC53A BC57A
BC61A BC62A BC62B BC65A
BC67A BC67B BC69A BD03A
BE08A BE08B BE19A BE19B
CB15 CB16 GA09 GA13
4H006 AA02 AC46 BA16 BA20 BA51
BA55 BA83 BB17 BB31 BC10
BC11 BC35 BC51 BJ50 BS30
4H039 CA65 CC30